

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

JP - 2974485

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] In the manufacturing method of the photovoltaic cell which has the process which prepares 2 transparent conductive layer the substrate top which prepared the metal layer -- the -- the [which prepares 1 transparent conductive layer / a process and] -- a process [which prepares a photo-electric-translation layer on 1 transparent conductive layer], and photo-electric-translation layer top -- the -- The process which prepares the aforementioned 1st transparency conductive layer on the substrate which prepared the aforementioned metal layer The manufacturing method of the photovoltaic cell characterized by changing this substrate temperature from a temperature setup of the low-temperature section to a temperature setup of the elevated-temperature section, making transparent conductive material deposit by magnetron sputtering, and making the 1st transparency conductive layer form on the aforementioned metal layer by this. [Claim 2] The process which prepares the aforementioned 1st transparency conductive layer is the manufacturing method of the photovoltaic cell according to claim 1 which has the process which changes substrate temperature from a temperature setup of 200 degrees C or less to a temperature setup of 200 degrees C or more. [Claim 3] The aforementioned 1st transparency conductive layer is the manufacturing method of the photovoltaic cell according to claim 1 which is a ZnO layer or SnO₂.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11) 特許番号

第2974485号

(45) 発行日 平成11年(1999)11月10日

(24) 登録日 平成11年(1999)9月3日

(51) Int.Cl.[®]

識別記号

F I

H 01 L 31/04

H 01 L 31/04

M

請求項の数3(全21頁)

(21) 出願番号 特願平4-20052
(22) 出願日 平成4年(1992)2月5日
(65) 公開番号 特開平5-218469
(43) 公開日 平成5年(1993)8月27日
審査請求日 平成7年(1995)6月19日
審判番号 平9-7307
審判請求日 平成9年(1997)5月6日

(73) 特許経営者 000001007
キヤノン株式会社
京都府大田区下丸子3丁目30番2号
(72) 発明者 遠山 上
京都府大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
ノン株式会社内
(72) 発明者 中川 克己
京都府大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
ノン株式会社内
(74) 代理人 弁理士 丸島 勉一

合議体
審判長 小林 邦雄
審判官 稲積 義登
審判官 横林 秀治郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光起電力素子の製造法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属層を設けた基板の上に第1透明導電層を設ける工程、第1透明導電層の上に光電変換層を設ける工程、及び光電変換層の上に第2透明導電層を設ける工程を有する光起電力素子の製造法において、前記第1透明導電層を設ける工程は、前記金属層を設けた基板上に、該基板温度を低温部の温度設定から高温部の温度設定に変化させて、透明導電物質をマグнетロンスパッタによって堆積させ、これによって第1透明導電層を前記金属層の上に成膜させることを特徴とする光起電力素子の製造法。

【請求項2】 前記第1透明導電層を設ける工程は、基板温度を200°C以下の温度設定から200°C以上の温度設定に変化させる工程を有する請求項1記載の光起電力素子の製造法。

2

【請求項3】 前記第1透明導電層は、ZnO層又はSnO_xである請求項1記載の光起電力素子の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高性能で信頼性が高く、しかも量産性に優れた太陽電池等の光起電力素子の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 人類のこれからのエネルギー源として、その使用の結果発生する二酸化炭素の為に地球の温暖化をもたらすと言われる石油や石炭等の化石燃料、不測の事故により、さらには正常な運転時に於いてすら放射線の危険が皆無とは言えない原子力に全面的に依存していくことは問題が多い。それに対して太陽をエネルギー源とする太陽電池は、地球環境に対する影響がきわめて少

ないので、一層の普及が期待されている。しかし現状に於いては、本格的な普及を妨げているいくつかの問題点がある。

【0003】従来太陽光発電用としては、単結晶または多結晶のシリコンが多く用いられてきた。しかしこれらの光起電力素子の一例としての太陽電池は結晶の成長に多くのエネルギーと時間を要し、またその後も複雑な工程が必要となるため量産効果があがりにくく、低価格での提供が困難であった。一方アモルファスシリコン（以下a-Siと記載）や、CdS・CuInSe_xなどの化合物半導体を用いた、いわゆる薄膜半導体光起電力素子が盛んに研究、開発されてきた。これらの光起電力素子では、ガラスやステンレススチールなどの安価な基板上に必要なだけの半導体層を形成すればよく、その製造工程も比較的簡単であり、低価格化できる、可能性を持っている。しかし薄膜半導体光起電力素子は、その変換効率が結晶シリコン光起電力素子に比べて低く、しかも長期の使用に対する信頼性に不安がある為これまで本格的に使用されてこなかった。そこで薄膜半導体光起電力素子の性能を改善する為、様々な工夫がなされている。

【0004】その一つが光の反射率を高めた層を用いることにより半導体層で吸収されなかった光を、再び半導体層に戻し入射光を有効に利用する為の裏面反射層である。その為に、透明な基板の基板側から光を入射させる場合には、半導体の表面に形成する電極を銀（Ag）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）など反射率の高い金属で形成するとよい。また半導体層の表面から光を入射させる場合には、同様の金属の層を基板上に形成した後半導体層を形成するとよい。また金属層と半導体層の間に適当な光学的性質を持った透明層を介在させると、多重干渉効果によりさらに反射率を高めることができる。図4（a）はシリコンと各種金属との間に透明層を有しない場合であり、図4（b）は、シリコンと各種金属との間に透明層として酸化亜鉛（ZnO）を介在させた場合の、反射率の向上を示すシミュレーションの結果である。

【0005】この様な透明層を用いることは光起電力素子の信頼性を高める上で効果がある。特公昭60-41878号公報には透明層を用いることにより半導体と金属層が合金化することを防止できるとの記載がある。また米国特許4,532,372及び4,598,306には、適度な抵抗を持った透明層を用いることにより万が一半導体層に短絡箇所が発生しても電極間に過剰な電流が流れるのを防止できるとの記載がある。

【0006】また光起電力素子の変換効率を高める為の別の工夫として、光起電力素子の表面または／及び裏面反射層との界面を微細な凹凸状とする（テクスチャー構造）方法がある。このような構成とすることにより、光起電力素子の表面または／及び裏面反射層との界面で光

が散乱され、更に半導体の内部に閉じこめられ、（光トランプ効果）半導体中で有効に吸収できる様になる。基板が透明な場合には、基板上の酸化錫（SnO₂）などの透明電極の表面を凹凸構造にすると良い。また半導体の表面から光を入射する場合には、裏面反射層に用いる金属層の表面を凹凸構造とすればよい。M. Hirasaka, K. Suzuki, K. Nakatani, M. Asano, M. Yano, H. OkaniwaはAlを基板温度や堆積速度を調整して堆積することにより裏面反射層用凹凸構造が得られることを示している。

(Solar Cell Materials 20 (1990) pp99-110) このような凹凸構造の裏面反射層を用いたことによる入射光の吸収の増加の例を図5に示す。ここで曲線（a）は、金属層として平滑なAgを用いたa-Si太陽電池の分光感度、曲線（b）は、凹凸構造のAgを用いた場合の分光感度を示す。

【0007】さらに金属層と透明層との2層からなる裏面反射層の考え方と、凹凸構造の考え方を組み合わせることもできる。米国特許4,419,533には金属層の表面がテクスチャー構造を持ち、且つその上に透明層が形成された裏面反射層の考え方が開示されている。この様な組み合わせにより太陽電池の変換効率は著しく向上することが期待される。しかしながら本発明者等の知見によれば、実際にはあらかじめ期待されたほどの効果が得られないことが多かった。また半導体の堆積条件によっては、透明層が設けられているにも拘らず、形成された太陽電池の高温高湿下での使用に対する十分な信頼性が得られないことがあった。この為薄膜太陽電池は低価格にて生産できる可能性がありながら、太陽光発電用には本格的に普及するに至っていなかった。

【0008】本発明者等は、従来の裏面反射層には次のような問題点があることを見いたした。

【0009】

（1）金属層の凹凸化に伴う反射率の低下

金属層を凹凸構造にすると表面で反射される光は様々な方向に乱反射される。しかしこの点を考慮し、あらゆる方向に反射された光を集められる積分球を備えた反射率測定装置を用いて測定しても、凹凸とされた金属層は平滑な金属に比べ、反射率がかなり低下する傾向がある。特にAlやCuの場合にはその傾向が著しい。このため半導体層を通過してきた光を有効に反射し半導体に送り返すことができない。この結果、光起電力素子の変換効率が期待したほど高くならない。

【0010】

（2）透明層表面への金属の拡散

裏面反射層の上に半導体層を堆積する際には、通常200度以上の基板温度とされる。この様な温度では金属原子が透明層を貫通して透明層の表面まで拡散し得る。このように金属が直接半導体層と接触した場合透明層の機

能が不十分となり信頼性の低下を招くものと思われる。

【0011】

(3) 半導体層への金属の拡散

透明層を形成する際、下地の金属層が一部分で露出してしまう場合がある。特に金属層の凹凸構造の凹凸を大きくし、透明層を薄くした場合にはこの現象が顕著である。この上に半導体層を堆積した場合、前述金属層の露出部分より金属原子が半導体層に拡散し、半導体接合の特性に影響を及ぼす。

【0012】

(4) 後工程での問題

半導体層にはピンホール等の欠陥箇所がある為、この様な欠陥箇所を介して半導体層表面の電極と透明層が直接接触し得る。透明層が適度な抵抗を持っていないと、この部分で過剰な電流が流れると防止できない。

【0013】また前述(3)の様な金属層の露出部分があると半導体のピンホール等の欠陥箇所を介して、上部電極と背面電極が接触し得る。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、この様な現状に鑑みてなされたものであって、改良された裏面反射層を用いることによって、変換効率が高くしかも信頼性が高く、量産性に優れた光起電力素子の製造法を提供することを特徴とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は、金属層を設けた基板の上に第1透明導電層を設ける工程、第1透明導電層の上に光電変換層を設ける工程、及び光電変換層の上に第2透明導電層を設ける工程を有する光起電力素子の製造法において、前記第1透明導電層を設ける工程は、前記金属層を設けた基板上に、該基板温度を低温部の温度設定から高温部の温度設定に変化させて、透明導電物質をマグネットロンスパッタによって堆積させ、これによって第1透明導電層を前記金属層の上に成膜させる光起電力素子の製造法、に特徴を有する。

【0016】

(発明の態様の説明)

本発明による光起電力素子の構造の一例を図1に示す。101は導電性の基板である。その表面に反射率の高い金属の層102が形成されている。もし基板自身が十分反射率の高い材料でできている場合は、金属層102は省略されても良い。

【0017】ここで少なくとも金属層102の表面は金属が持つ固有の反射率をそこなわない程度、すなわち凹凸が1000Å以下の平滑な面である。その上に、透明層103が形成されている。透明層103は、光電変換層を透過してきた光に対して透明で適度な電気抵抗を持ち、凹凸構造を取る。透明層が複数の層領域をとる場合、(図2では第1層領域103a、第2層領域103bの2層から成る例を示してある。)第一層領域103

aの表面が凹凸500Å~20000Å、凹凸の間隔が3000Å~20000Åの凹凸構造を取り、その上に形成される。第二層領域103bの電気特性は、第1層領域103aに比べて比抵抗のかなり高いものでもかまわない。ただし、この際には、第二層領域103bの厚みをできるだけ薄くして太陽電池の単位面積あたりの抵抗値を下げてやる必要がある。また透明層が複数の層領域を取る場合(図3では第1層領域103c、第2層領域103dの2層から成る例を示してある。)で第一層領域103cの入光面の凹凸ピッチが3000Å以下の平滑な面で、適度な電気抵抗を持ち、後述する第二層領域103dの表面凹凸形成時に酸またはアルカリまたは塩水溶液を使用する際は、それら水溶液に対して第二層領域103dより浸食されにくい第一層領域103cを使用する。第二層領域103dの表面の凹凸ピッチが3000Å~20000Å凹凸の高さが500Å~20000Åの凹凸構造と光の透過特性および電気的特性は第1層領域と同様であってもよい。

【0018】また該透明層は後工程で使用するエッチャントなどに対する耐薬品性がある。この上に半導体接合104がある。ここでは半導体接合としてpin型のa-Si光起電力素子を用いた例を示す。即ち105はn型a-Si、106はi型a-Si、107はp型a-Siである。半導体接合104が薄い場合には、図1、図2、図3に示すように、半導体接合全体が、透明層103と同様の凹凸構造を示すことが多い。108は表面の透明電極である。その上に桿型の集積電極109が設けられている。この様な構造を取ることにより次の効果を生じる。

【0019】(1) 金属層102(または基板101自身)の表面が平滑である為、金属面での光の反射率が高まる。しかも透明層103(および半導体接合104)の表面が凹凸構造を持っていることにより、透明層との界面において入射光の位相が凹部と凸部のずれによる散乱より半導体接合104内部での光トラップ効果が生じる。その為入射した光が効果的に吸収され、光起電力素子の変換効率が向上する。

【0020】(2) 金属層102(または基板101自身)の表面が平滑である為、透明層103との接触面積が減少し、透明層103への金属原子の拡散等の反応が起りにくくなる。

【0021】透明層103が適度な抵抗を持っている為、たとえ光電変換層104に欠陥を生じても過剰な電流が流れない。また透明層103が耐薬品性を持っているので後工程に於いても裏面反射層がダメージを受けにくい。

【0022】(3) 第1層領域103aの表面を凹凸構造とする際、たとえ金属層102の一部分が露出する様な場合でも、再度第2層領域103bによって被覆される為、上部電極と金属層102が接触する確率は極端に

減少し、光起電力素子の信頼性が著しく向上する。

【0023】(4)また、平滑な金属層に平滑な第1層領域103cが堆積される為金属層に凹凸構造を設ける時に発生することのある金属層102の一部露出の頻度が極端に低減され、金属層102から半導体層104への金属原子の拡散が防止できる。

【0024】(5)また、平滑な金属層102に平滑な第1層領域103cが堆積される為、金属層に凹凸構造を設ける時に発生することのある金属層の一部露出の頻度が極端に低減され、上部電極と金属層の接触がほとんどない信頼性の高い太陽電池が得られる。

【0025】本発明の効果を示す為の実験について説明する。

【0026】

(実験1)

5×5cmのステンレス基板(SUS430)上にDCマグネトロンスパッタ法にてA1を1500Å堆積した。この時の基板温度を室温とした。その上にDCマグネトロンスパッタ法にてZnOを1000Å堆積した。この時の基板温度も室温とした。SEM観察によると、A1の表面は凹凸ピッチ1000Å以下の平滑面であり光沢があった。また、ZnOの表面の凹凸ピッチも1000Å程度であり、やや黄色味は帶びていたが平滑な光沢面だった。さらにこの上にDCマグネトロンスパッタ法にてZnOを3000Å堆積した。この時の基板温度を300°Cとした。SEM観察によると、第2層領域となるZnOの表面凹凸ピッチは4000Å-8000Å、凹凸は2000Å-3000Åの凹凸構造となりその表面は白濁していた。この段階で波長6000Å-9000Åの範囲での光の反射率を求めた。

【0027】こうして形成した裏面反射層の上にグロー放電分解法にて、SiH₄、PH₃、を原料ガスとしてn型a-Si層を200Å、SiH₄を原料ガスとしてi型a-Si層を4000Å SiH₄、BH₃、H₂を原料ガスとしてp型微結晶(μc)Si層を100Å堆積し半導体接合とした。(尚SiH₄などのグロー放電分解法によるa-Si中には、10%程度の水素(H)が含まれる為、一般にはa-Si:Hと表記されるが、本説明中では簡単の為にa-Siと表記するものとする。)この上に透明電極として抵抗加熱蒸着法によりITO膜を650Å堆積した。さらにその上に銀ペーストで幅300μmの集電電極を形成し試料1aとした。

【0028】次にA1の堆積時の基板温度を100°Cとした他は、試料1aと同様にして試料1bを得た。

【0029】次に第2層領域のZnOの堆積を行なわなかった他は、試料1aと同様にして試料1cを得た。

【0030】次に第1層領域のZnOを基板温度室温で4000Å堆積し、第2層領域のZnOの堆積を行なわなかった他は、試料1aと同様にして試料1dを得た。

【0031】次に第1層領域のZnOを基板温度300

10

°Cで4000Å堆積し、第2層領域のZnOの堆積を行なわなかった他は、試料1aと同様にして試料1eを得た。

【0032】次にステンレス基板と同サイズの表面を凹凸1000Å以下に研磨したA1基板を用い、A1の堆積を行なわなかった他は、試料1aと同様にして試料1fを得た。

【0033】こうして得られた6種の試料をAM-1.5のソーラーシミュレーターの下で測定し、光起電力素子の一例としての太陽電池の変換効率を評価した。結果を表1に示す。表1から次のことが解る。

【0034】(1) 平滑な金属層と凹凸構造を持つ透明層の組み合わせからなる裏面反射層を用いた場合(試料1a, 1e, 1f)、変換効率は向上した。

20

【0035】(2) 試料1a, 1e, 1fで変換効率における差違はほとんど見られなかつたが、透明層が1層の場合(試料1e)、2層の場合(試料1a, 1f)では、光起電力素子の歩留が試料1eで約70%、試料1aで約95%、試料1gで約95%となり、2層構成の方が明らかに歩留が高く、信頼性が高かった。(ここで言う歩留の基準は、各試料の電流電圧特性の測定から求めた単位面積(1cm²)あたりのシャント抵抗が20Ωとし、それ以上の場合は良品、それ未満の場合は不良品とした。)これは透明層に凹凸構造を形成するときに、1層では凹部が局所的に大きくなる場所が発生し一部分で金属層が露出する。この上に形成される半導体層にあるビンホール等の欠陥箇所を介して、前記露出部分と上部電極が接触し電気的短絡が生じたものと思われる。これに対して2層構成からなる透明層を設けて、その第1層領域を平滑面にすることにより前記露出部分の発現が極端に低減され、電気的短絡の発生率を低下させ、歩留が向上したものと思われる。

30

【0036】

(実験2)

実験1で、A1の代わりにAgを用い、集電電極を形成しなかつた他は、試料1aと同様にして試料2aを得た。

40

【0037】Agの堆積時の基板温度として室温の代わりに300°Cとした他は、試料2aと同様にして試料2bを得た。

【0038】試料2aではAgの表面は平滑であった。ただしZnOの表面が凹凸構造であるために裏面反射層全体としては、光沢がない。2bではAgの表面が凹凸構造を示していた。

50

【0039】表2に両試料のAM-1.5での変換効率の測定結果を示す。試料2bは著しく変換効率が低いが、これは電流電圧特性から短絡が生じているためと考えられた。更に両試料をSEMで観察すると、試料2bでは各所にスポットの欠陥が観察され、更にオージェ分析の結果よりこれらの箇所ではAgが表面まで拡散して

いることが解った。

【0040】

(実験3)

実験1で、第1層領域としてSnO₂をDCマグネットロンスバッタ法にて1000Å堆積した。この時の基板温度を200°Cとした。この時SnO₂表面の凹凸ピッチは1000Å以下であり、光沢のある平滑面だった。その上に第2層領域としてZnOを10000Å堆積した。この時の基板温度を300°Cとした。その後、20%過塩素酸水溶液に基板表面を室温で30秒間浸した他は、試料1aと同様にして試料3aを得た。

【0041】次に20%過塩素酸水溶液に基板表面を浸す時間を45秒間とした他は、試料3aと同様にして試料3bを得た。

【0042】次に第2層領域のZnOを25000Å堆積した他は、試料3aと同様にして試料3cを得た。

【0043】次に20%過塩素酸水溶液に基板表面を浸す時間を45秒間とした他は、試料3cと同様にして試料3dを得た。

【0044】次に20%過塩素酸水溶液に基板表面を浸す時間を90秒間とした他は、試料3cと同様にして試料3eを得た。

【0045】SEM観察によれば、過塩素酸水溶液の侵食作用によって第2層領域のZnOの表面の凹凸構造の凹凸が侵した時間に応じて大きくなっているのが解る。

【0046】試料3dの凹凸から類推すると試料3bの凹凸は小さい。これはSnO₂に対する過塩素酸水溶液の侵食作用がZnOに対する侵食作用に比べて弱いためと考えられる。

【0047】表3にこれら5種類の試料のAM-1.5での変換効率の測定結果を示す。試料3a~3dでは高い変換効率が得られたが、試料3eでは高い変換効率は得られなかった。

【0048】次に本発明の光起電力素子において用いられる裏面反射層について詳しく説明する。

【0049】

(基板及び金属層)

基板としては各種の金属が用いられる。中でもステンレススティール板、亜鉛鋼板、アルミニウム板、銅板等は、価格が比較的低く好適である。これらの金属板は、一定の形状に切断して用いても良いし、板厚によっては長尺のシート状の形態で用いても良い。この場合にはコイル状に巻く事ができるので連続生産に適合性がよく、保管や輸送も容易になる。又用途によってはシリコン等の結晶基板、ガラスやセラミックスの板を用いる事もできる。基板の表面は研磨しても良いが、例えばライトアーナー処理されたステンレス板の様に仕上がりの良い場合にはそのまま用いても良い。

【0050】ステンレススティールや亜鉛鋼板の様にそのままでは光の反射率が低い基板やガラスやセラミック

スの様にそのままでは導電性の低い材料からなる基板では、その上に銀やアルミニウム、銅の様な反射率の高い金属の層を設けることによって基板として使用可能となる。但し裏面反射層として用いる場合には、太陽光のスペクトルの内の短波長の成分は、既に半導体層に吸収されているので、それより長波長の光に対して反射率が高ければ十分である。どの波長以上で反射率が高ければ良いかは、用いる半導体の光吸収係数、膜厚に依存する。例えば厚さ4000Åのa-Siの場合には、この波長は約6000Åとなり、銅が好適に使用できる(図4参照)。

【0051】金属層の堆積には、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、メッキ法等が用いられる。成膜法の一例としてスパッタリング法の場合を説明する。図6にスパッタリング装置の一例を示す。401は堆積室であり、不図示の排気ポンプで真空排気できる。この内部に、不図示のガスピンベに接続されたガス導入管402より、アルゴン(Ar)等の不活性ガスが所定の流量導入され、排気弁403の開度を調整し堆積室401内は所定の圧力とされる。また基板404は内部にヒーター405が設けられたアノード406の表面に固定される。アノード406に対向してその表面にターゲット407が固定されたカソード電極408が設けられている。ターゲット407は堆積されるべき金属のブロックである。通常は純度99.9%乃至99.999%程度の純金属であるが、場合により特定の不純物を導入しても良い。カソード電極は電源409に接続されている。電源409により、ラジオ周波数(RF)や直流(DC)の高電圧を加え、カソード・アノード間にプラズマ410をたてる。このプラズマの作用によりターゲット407の金属原子が基板404上に堆積される。またカソード408の内部に磁石を設けプラズマの強度を高めたマグネットロンスバッタリング装置では、堆積速度を高める事ができる。

【0052】堆積条件の一例を挙げる。直径6インチ純度99.99%のAlターゲットを用いた。表面を研磨した5cm×5cm厚さ1mmのステンレス板(sus430)を基板とした。ターゲット基板間の距離を5cmとした。Arを10scm流しつつ、圧力を1.5mTorrに保った。直径6インチ純度99.99%のAlターゲットを用い500Vの直流電圧を加えたところ、プラズマがたち2アンペアの電流が流れた。この状態で1分間放電を継続した。基板温度を、室温100度、200度、300度と変えて試料4a、4b、4c、4dとした。表4にこれらの試料の外観、SEM観察の結果をまとめた。明らかに温度を高めるとAlの表面が平滑面から凹凸構造へと変化するのが認められる。他の金属、他の成膜方法に於ても概ね同様の傾向がみられる。

【0053】

(透明層及びその凹凸構造)

透明層としては、 ZnO をはじめ In_2O_3 、 SnO_2 、 CdO 、 $CdSnO_3$ 、 TiO 等の酸化物がしばしば用いられる。(だしここで示した化合物の組成比は実態と必ずしも一致していない。)各透明層の光の透過率は一般的には高いほど良いが、半導体に吸収される波長域の光に対しては、透明である必要はない。透明層はピンホールなどによる電流を抑制するためにはむしろ抵抗があつた方がよい。一方この抵抗による直列抵抗損失が光起電力素子の変換効率に与える影響が無視できる範囲でなくてはならない。この様な観点から透明層の単位面積(1cm^2)あたりの抵抗の範囲は好ましくは $10^{-6}\sim 10\Omega$ 、更に好ましくは $10^{-5}\sim 3\Omega$ 、最も好ましくは $10^{-4}\sim 1\Omega$ である。また透明層の膜厚は透明性の点からは薄いほどよいが、多重干渉の点からは 500\AA 以上必要である。また表面の凹凸構造を取るためには平均的な膜厚として 1000\AA 以上必要である。また信頼性の点からこれ以上の膜厚が必要な場合もある。複数の層領域からなる場合、第1層領域表面の凹凸構造を取るためには平均的な膜厚として 1000\AA 以上必要である。

【0054】本発明の方法の例において、第1層の凹凸ピッチ 3000\AA 以下を形成させる第1形成手段の手段としては、第1形成温度 T_1 をできるだけ低くすると良い。第1形成温度 T_1 は、第1層形成に用いられる材料、装置等によって適宜変化するが、例えば、 ZnO ターゲット(純度99.9%)を用いたDCマグネットロンスパッタ法においては、 $T_1 < 200^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0055】第2形成手段以降の形成手段によって形成される透明層のうち凹凸構造を探る第n層領域は、凹凸構造を探るために平均的な膜厚として 1000\AA 以上必要である。また、前記凹凸構造の一形成手段としては、第n形成温度 T_n を高くすると良い。第n形成温度 T_n は、第n層領域形成に用いられる材料、装置等によって適宜変化するが、例えば、 ZnO ターゲット(純度99.9%)を用いたDCマグネットロンスパッタ法においては、 $T_n > 200^\circ\text{C}$ が好ましい。また、前述透明層に用いられる酸化物等の表面形状は、形成温度 T が高いほど凹凸構造が進むことから、 T_1 と T_n の関係は、 $T_1 < T_n$ となる。

【0056】また別の凹凸構造の形成手段としては、第1層を堆積した後、その表面を酸またはアルカリまたは塩水溶液に浸す方法がある。浸す時間の長短により所望の凹凸構造が得られる。この時用いられる酸としては、酢酸、硫酸、塩酸、硝酸、過塩素酸等が、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アルミニウム等が、塩としては塩化鉄、塩化アルミニウム等がしばしば用いられる。

【0057】また別の凹凸構造の形成手段としては、第2層領域以降に形成される透明層のうち所望の凹凸構造

を探らせたい透明層を堆積した後、その表面をスパッタリング等を用いて凹凸構造を探らせたい透明層をプラズマ、イオン等でたたく方法がある。この凹凸構造形成手段は比較的簡便に行うことができ、バッチ式製法に適している。

【0058】第2形成手段以降の形成手段によって形成される層領域のうち凹凸構造を探る第n層領域より上に堆積される透明層の総膜厚は、前記凹凸構造を損なわない程度の厚みでなければならず、半導体の厚みも考慮すれば、前記総膜厚は $500\text{\AA}-3000\text{\AA}$ 、好ましくは $500\text{\AA}-2500\text{\AA}$ 、更に好ましくは $500\text{\AA}-200\text{\AA}$ である。

【0059】透明層の堆積には、抵抗加熱や電子ビームによる真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、スプレーコート法等が用いられる。成膜法の一例としてスパッタリング法を説明する。この場合も図6に示したスパッタリング装置が使用できる。ただし酸化物ではターゲットとして酸化物そのものを用いる場合と、金属(Zn 、 Sn 等)のターゲットを用いる場合がある。後者の場合では、堆積室にArと共に酸素を流す必要がある(反応性スパッタリング法と呼ばれる)。

【0060】また透明層の比抵抗を制御するためには適当な不純物を添加すると良い。本発明の透明層としては、前述したような導電性酸化物では比抵抗が低すぎる場合があり、又全体をより薄くするために不純物としてその添加により抵抗を適度に高める物が好ましい。例えばn型の半導体である透明層にアクセプター型の不純物(例えば ZnO に Cu 、 SnO_2 に Al 等)を適量加えて真性化し抵抗を高めることができる。

【0061】なお、透明層が複数の層領域からなる場合には、それぞれの層領域に適当な不純物を導入してもよいが、少なくとも1つの層領域に不純物を導入し真性化すれば透明層全体として適度な抵抗を持たせることができる。

【0062】また真性化した透明層は一般に酸やアルカリに対してエッチングされにくくなるので、太陽電池製造の後工程において半導体層やITO層のバターンニング等に用いられる薬品に浸されにくくなり、また太陽電池を高温高湿環境下で長期に渡って使用する場合の耐久性が高まるメリットもある。

【0063】ただし、透明層の凹凸構造を形成するためには酸、アルカリ、塩の溶液等によるエッチングを用いる場合には、透明層を真性化すると作業能率が低下するので望ましくない。この場合には不純物の導入によって真性化を行なわずに形成した透明層をエッチング処理した後、さらに真性化を行った透明層を積層すれば透明層全体としては適度な抵抗を持ち、耐薬品性や耐久性が高い太陽電池と/orすることができる。透明膜へ不純物を添加するには実験3、実験4にて説明したように蒸発源やタ

ゲットに所望の不純物を添加しても良いし、特にスパッタリング法ではターゲットの上に不純物を含む材料の小片を置いても良い。

【0064】

【実施例】

(実施例1)

図7に示す装置を用いて連続的に裏面反射層の形成を行った。ここで基板送り出し室603に洗浄済みの幅350mm、厚さ0.2mm、長さ500mのステンレスシートロール601がセットされている。ここからステンレスシート602は金属層堆積室604、第1層堆積室605c、第2層領域堆積室605dを経て基板巻き取り室606に送られて行く。シート602は各々の堆積室にて基板ヒーター607、608c、608dにて所望の温度に加熱できるようになっている。堆積室604のターゲット609は純度99.99%のA1で、DCマグネットロンスパッタリングによりシート602上にA1層を堆積する。堆積室605c、605dのターゲット610c、610dは純度99.9%のZnOで、DCマグネットロンスパッタリングにより引き続きZnO層を堆積する。堆積速度、所望の膜厚の関係でターゲット610cは1/2枚、ターゲット610dは4枚からなる。

【0065】この装置を用いて裏面反射層の形成を行った。シートの送り速度を毎分20cmとし基板ヒーター608dのみを用いてZnO堆積時の基板温度を250度となるように調整した(608cは使用せず、基板温度を室温とした)。Arを流して圧力を1.5mTorrとし、各々のカソードに500VのDC電圧を加えた。ターゲット609には6アンペア、ターゲット610cには2A、ターゲット610dには各4アンペアの電流が流れた。巻き取られたシートを調べたところA1層の厚さは1600Å、ZnO層の厚さは2層領域合せて平均4400ÅでありZnO層の表面は白濁していた。

【0066】この上に図8に示す構造のa-Si/a-SiGeタンデム光起電力素子を形成した。ここで701は基板、702は金属層、703は透明層、704はボトムセル、708はトップセルである。さらに703cは第1層、703dは第2層領域、705、709はn型a-Si層、707、711はp型μc-Si、706はi型a-SiGe層、710はi型a-Si層である。これらの半導体層は、米国特許4,492,181に記載されている様なロール・ツー・ロール型成膜装置を用いて連続的に製造した。また712は透明電極であり図9の装置に類似のスパッタリング装置で堆積した。713は集電電極である。透明電極のバターンニング及び集電電極の形成を行った後シート602を切断した。こうして全工程を連続的に処理し、量産効果を挙げる事ができた。

【0067】この方法で100枚の試料を作成し、AM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、光電変換効率で11.3±0.2%と優れた変換効率が再現性良く得られた。またこれらの光起電力素子を温度50度、湿度90%の環境下に1000時間放置したが変換効率は11.1±0.6%とほとんど劣化が認められなかった。又この方法で作成した別の100枚を、開放状態にてAM1.5相当の光に600時間照射したところ10.7±0.3%と光による劣化も少なかった。これはタンデム構成を取る事でより波長の長い光まで有効に吸収され、出力電圧がより高くなれたためである。また光照射下での薄膜半導体層の劣化を低くできたためである。こうして本発明の裏面反射層の効果と相まって変換効率が高く、信頼性の高い光起電力素子が得られた。

【0068】

(実施例2)

表面を研磨したCu板を基板として用いた他は実施例1と同様の方法で裏面反射層を形成した。この基板と第2層領域ZnO層を堆積しなかった基板の上にスパッタリング法にてCuを0.2ミクロン、インジューム(1n)を0.4ミクロン堆積した。次いでこの試料を石英ガラス製のベルジャーに移し400度に加熱しながらベルジャー内に水素で10%に希釈したセレン化水素(H₂Se)を流し、CuInSe₂(CIS)の薄膜を形成した。この上に再びスパッタリング法によりCdSの層を0.1ミクロン堆積した後250度でアニールしρ/n接合を形成した。この上に実施例9と同様にして透明電極、集電電極を形成した。

【0069】この光起電力素子をAM1.5(100mW/cm²)光照射下にて特性評価を行ったところ、ZnO層が2層領域ある光起電力素子では変換効率が9.6%と優れた変換効率が得られたのに対し、ZnOが平滑な1層のみの光起電力素子では8.3%と特性が劣っており、本発明がa-Si以外の半導体に対しても効果があることがわかった。

【0070】(実施例3)本実施例は、本発明の方法によって製造された光起電力素子の一例としての太陽電池をニッケルカドミウム蓄電池(以下NiCd電池と記す。)等の蓄電池と一体化することによって、極めて蓄電池の取扱いが容易になることを示すものである。

【0071】まず太陽電池を形成するための基板としてJISG3141相当の幅350mm、厚さ0.015mmの冷間圧延鋼板にニッケルメッキ(厚さ5ミクロン)を施したシートロール等を用意し、ステンレスロールシート601の代りに用いた以外は実施例3の方法と全く同様にしてa-Si/a-SiGeタンデム光起電力素子を形成した、透明電極1521を58mm×100mmにバターンニングし、集電電極1513を形成した後、70mm×110mmに切断した。こうして作製

した光起電力素子を電槽として用いた蓄電池を図9に示す。図9(a)は蓄電池の外部構造を示す。

【0072】ここで電槽1501の上にはすでに説明した様に光起電力素子が作り込まれている。内部で発生したガスの圧力に耐えうる様に丈夫な底板がとりつけられている。底板には光起電力素子が形成されておらず、この部分が負極端子となる。図9(b)は蓄電池の内部構造を示す。内部には負極板1504と正極板1505とがセバレータ1506によって仕切られて巻きこまれていて。極板1504、1505はNiとCdの合金の焼結体であり、セバレータ1506はナイロン製の不織布であり苛性カリの電解液がしませてある。負極板1504は電槽1501に接続され、正極板1505は正極端子1502に接続される。さらに、電解液が漏れることがない様パッキング1508をかませた合成樹脂製の封口ふた1507で内部は封じられる。ただし急速充放電に伴う圧力の急上昇による事故を防止するため封口ふた1507には安全弁1509が設けられている。

【0073】さてここで、光起電力素子表面のグリッド電極1513にはリード線が取り付けられ逆流防止ダイオード1503を介して正極端子1502に接続されている。さらに、光起電力素子の表面を損傷から守るために電槽に円筒状の透明な熱収縮シートをかぶせた後、熱風で加熱し、正極端子1505及び電槽の底板を除いておねった。この様な接続をした場合の等価回路を図10に示す。ここで蓄電池本体1510は負極端子(電槽の底板)1501及び正極端子1502より外部の負荷1512に接続される。

【0074】ここで光起電力素子1511に光が当ると約1.6Vの光起電力を生じ、この電圧は蓄電池本体1510に加わる。蓄電池の電圧は最大でも約1.2Vであるため逆流防止ダイオード1503は順方向にバイアスされ光起電力素子1511から蓄電池1510に充電が行われる。

【0075】しかし、光起電力素子1511に光が当っていないと逆流防止ダイオード1503は逆方向にバイアスされるため、蓄電池1510から無駄に電流が流れることはない。また、この電池を通常の充電器に入れて充電する場合にも逆流防止ダイオードの作用で、光起電力素子に無駄に電流が流れることもなく、通常の場合と同じにして充電することができる。こうして本実施例の光起電力素子蓄電池は放電後電池ケースから取り出して窓辺等の強い光の当る場所に放置しておくだけで、あるいは電池を使用する電気器具の電池ケースのふたが透明であれば、そのまで光により充電することができ、特別な充電器が不要なため特に屋外での使用に当って便利である。また急速に充電する必要がある場合は、従来通りの充電器で充電できる。しかも形状は自在で単1型電池、単2型電池、タンク型等から成り一般電池と全く同様にし、多くの電気機器に使用でき、外観もスマートで

ある。

【0076】さて実際、この電池2個を懐中電灯に入れて使用し暗く使用できなくなった所で懐中電灯から取り出して日当りのよい窓辺に2本並べて立てて充電した。天気のよい日に1日充電した所で再び懐中電灯に入れた所、十分に充電されており、再び使用することができた。

【0077】

(実施例4)

10 一般に人工衛星用の太陽電池としては、単位面積当たりの出力が大きく放射線損傷の少いInPなどの化合物結晶太陽電池が用いられる事が多い。しかし、この様な太陽電池は一般にウェハーをつなぎ合せて用いる事から、パネル上に固定せざるを得ない。しかし一方で人工衛星の打上げ時にはパネルの全体が小さくまとまっている必要がある事から多数のパネルの複雑な展開-折り畳み機構が必要であり、太陽電池の面積当たりの出力が大きくとも、全体として重量当たり出力は低くならざるを得なかった。

20 【0078】本実施例は本発明の方法によって製造された光起電力素子の一例としての太陽電池を人工衛星の電源として用いることにより簡単な機構により大きな単位重量当たり出力が得られる事を示すものである。

【0079】まず、光起電力素子を形成するための基板としてJIS2219相当の幅350mm厚さ0.15mmのアルミニウム板(銅、マンガン等を含む)のシートロールをステンレスシート601の代りに用いた他は実施例1の方法と全く同様にしてa-Si/a-SiGe tandem光起電力素子を作製し、透明電極1512を105mm×320mmにバターンニングし、集電電極1513を形成した後切断した。さらに各光起電力素子の長辺の一端をグラインダーをかけて基板面を露出させた。次にこれらを直列接続した。これを図11に示す。すなわち、光起電力素子1701と光起電力素子1702を約5mmの間隔を保ってポリスチレンフィルム、ポリイミド樹脂フィルム、セルローストリアセテート樹脂フィルム、3つ化エチレンフィルム樹脂等の絶縁フィルム1703で裏面から接続し、光起電力素子1701の集電電極1513と光起電力素子1702の基板の露40 出面1704との間を銅シート1705で銅インク、銀インク等により加熱圧着接続した。ここで銅シート1705と光起電力素子1701の基板との間でショートが起こるのを防ぐため、ポリイミド樹脂のフィルム1706をエッヂ部にかけてある。さらにこの上から保護のため透明なマイラーフィルム1707を接着した。

【0080】こうして200枚の光起電力素子を直列接続し長さ20m余りのシート状光起電力素子の一例としての太陽電池とした。この光起電力素子は図12に示す様に構成される。ここで人工衛星の本体1901には回転自在のシャフト1902が取り付けられており、シャ

フト1902にはシート状光起電力素子1903、1904等が巻きつけられている。1903は光起電力素子が完全に展開した状態、1904は半ば巻きとられた状態を示す。なね、ここでシート状光起電力素子の先端で発生した電流は不図示の光起電力素子と同時に巻き取り可能なケーブルによって人工衛星本体に接続される。またシート状光起電力素子1903、1904及びケーブルは不図示の駆動系によって自在に展開巻きとりが可能である。

【0081】このシステムは次の様に使用される。まず人工衛星の打合時にはシート状光起電力素子1903、1904はすべて巻き取られた状態としておく。人工衛星が起動に乗った後、人工衛星を回転軸が太陽の方向を向く様にして、ゆるやかに自転させる。同時にシート状光起電力素子をゆっくりくり出すと、円心力によりシート状光起電力素子は放射状に展開して発電する。人工衛星の軌道の変更、姿勢の制御の軌道からの回収等を行う時はシート状光起電力素子をモーター等により巻きもどす。その後必要に応じて再度展開して発電が行える。この6枚のシート状光起電力素子からなるシステムでは出力が最大5kWで駆動系を合わせた全重量が約30kgであり、重量当たり出力の大きな発電システムが構築できる。

【0082】

(実施例5)

本実施例は本発明の方法によって製造された光起電力素子を波形に整形し簡易な屋根材とした例である。実施例1の方法で製造した光起電力素子を長さ100mm、巾900mmに切断し、1枚1枚を波形にプレス整型した。長さ1800mm、巾900mmの塩化ビニール樹脂性のポリエステル樹脂性等の波型板に貼りつけた。光起電力素子相互の接続部の詳細を図13に示す。光起電力素子2001と光起電力素子2002は10mmの間隔を保って波型板2003に貼りつけてある。

【0083】光起電力素子2001のグリッド電極と光起電力素子2002の基板の露出部2004は銅シート2005で接続した。2006はショートを防ぐためのポリイミド樹脂シート、ポリビニルアルコール樹脂シート、ポリスチレンフィルム樹脂シート等の絶縁フィルムである。また屋根材として固定するための釘穴2007があらかじめ波型板2003にあけてある。ここでショートを防ぐため銅シート2005には大きめの穴2008があけてある。ただし釘穴は必要な直列接続部のみにあけるにとどめてある。この上からPVA樹脂層2009、フッ素樹脂層2010を重ねて圧着、加熱し、1体の屋根板として整形した。これを用いて屋根をふいた状態を図14に示す。(ここで1体に整形された屋根材2102は説明の簡略のために波形の数等が少なく描かれている。)ここで屋根材2102の光起電力素子単体2101は図12にその詳細を示した。直列接続部210

3、2104で隣接する光起電力素子単体と接続されている。ここで直列接続部2103には釘穴が明けられており2104には明けられていない。また別の屋根材2105とは波形1個が重なり合う様重ねて固定される。屋根材2102の左端2106は光起電力素子が貼りつけられていない。また、波型板は透明であるため隣接の波型屋根材2105の上に重っても光はさえぎられない。またこの部分で屋根材2102の左端からの出力端子は、2102を2106に重ねる前にあらかじめ2105の右端の出力端子と接続された後、接続部を端子の絶縁性のため耐侵性の塗料等でシールしてかつ表に露出しない様にしておく。この様にして所望の枚数の屋根材をふくと同時に直列接続が完了する。

【0084】また場合により直列接続を行わない場合は、各々の光起電力素子の出力端子にケーブルを接続し、波形の下の部分2108にケーブルをはわせて外部に出力をとり出すこともできる。

【0085】この屋根材4枚を直列接続した物を8組並列にして南向き30°の傾斜の屋根をふいた所、盛夏の日中ほぼ5kwの出力が得られ一般家庭用の電力源として十分な出力が得られた。

【0086】

(実施例6)

本実施例は、自動車の換気ファンの駆動、蓄電池の放電防止等の目的で用いられる自動車用光起電力素子である。最近自動車用の光起電力素子が実用化されはじめているが、自動車のデザインを損わない様、サンルーフや高速走行安定用整流板等のスペースに設置されている。しかし一般仕様の車には何々適当なスペースがない。すなわち日照を受けやすい点からはボンネットや天井が良いが、デザイン上問題があり、また車の前後、側面は接触等による損傷を受け易い。その中で車のリアクォーターピラーは、適度な面積が取れ、損傷も受けにくく、かくデザイン上も難点が少い。

【0087】本実施例は、シート状金属基板から構成される光起電力素子である特徴を生かしてリアクォーターピラーに設置するボディと1体感のある曲面状のフォルムを持った自動車用光起電力素子を作りうることを示すものである。

【0088】実施例1と同様にして光起電力素子を作製し、車のデザインに合せて透明電極のバターンニング、集電々極の形成、切断を行って単体の光起電力片を作った。

【0089】こうしてできたものを実施例4の方法で直列接続した。ここでは電圧12Vの蓄電池を持つ自動車用として図15に10枚の光起電力素子の一例としての太陽電池片からなる例を示す。ここで支柱上部に位置する光起電力素子片は2201巾がとれないため長さが長く、支柱下部に位置する光起電力素子片2202は巾が広いので短くし、各光起電力素子片の面積がほぼそろう

19

様にしてある。さらに長さの長い光起電力素子片ほど集電々極203の密度を高くして透明電極の抵抗ロスを十分抑えられる様にしてある。

【0090】またデザイン上、光起電力素子の色は重要な要素であるが、車の他の部分の色とマッチする様、透明電極の厚さを調製することができる。すなわち透明電極としてITOを用いた場合一般的には厚さ650Åとするが、この場合ほぼ紫色の外観を呈する。これを薄くし、透明電極の厚さを450Å～500Åにすると黄緑を呈し、500Å～600Åにすると茶色味が強まる。さらに、600Å～700Åの厚さにすると紫色の外観、700Å～800Åにすると青味が強まる色彩となり適当な色合に調整することが出来る。ただしITOの厚さが標準からはずれると光起電力素子の出力はやや低下するが、タンデムセルの場合、ITOをうすくした場合には、光の波長が短波長側にずれるのでトップセルをうすめに設定し、ITOを厚くした場合には逆にトップセルを厚めに設定し、トップセルとボトムセルの分光感度のバランスを調整することで効率の低下を最小限に抑えられる。

【0091】本実施例の自動車用光起電力素子モジュール2302を図16に示す4ドアセダン車2301(塗*

10

* 装色ブルー) 内左右のリアクォータービラーに取り付けた。(図15には左側用を示してある。)これをさらに図17にその概略を示した回路に組んだ。ここで左側光起電力素子2401と右側光起電力素子2402は各々逆流防止ダイオード2403、2404を介して蓄電池2405に接続されている。また日射が強く車内の温度が高い時には、換気ファン2406が回る様になっている。この動作を行なうため左右の光起電力素子から出力電流を検知する電流センサ2409、2410からの信号の少くとも一方がhighの時であって、かつ感温センサ2408からの信号がhighである時に限って換気ファン2406のスイッチ2407がonとなる。

20

【0092】この様にして光起電力素子モジュールを設けた所、盛夏の晴天時に従来80°C以上に上っていた室温を30°C程度引き下げる事が可能となり、かつ厳冬期に、1週間以上放置しても蓄電池があがることがなくなった。また積雪後もリアクォータービラー上は積雪が日射後すぐ融けるためだちに充電可能となるので、積雪の多い地方でも支障がなかった。

20 【0093】

【表1】

表 1

試料	基板	金属層	透 明 層		変換効率
			第1層領域	第2層領域	
1a	ステンレス板 (SUS430)	Al (1500 Å) 凹凸ピッチ1000 Å	ZnO (1000 Å) 凹凸ピッチ1000 Å	ZnO (3000 Å) ピッチ 4000~8000 Å 高さ 2000~3000 Å	9.9 %
1b	"	Al (1500 Å) 凹凸ピッチ2000 Å	ZnO (1000 Å) 凹凸ピッチ1500 Å	ZnO (3000 Å)	8.7 %
1c	"	Al (1500 Å) 凹凸ピッチ1000 Å	ZnO (1000 Å) 凹凸ピッチ1000 Å	_____	8.3 %
1d	"	"	ZnO (4000 Å) ピッチ 2500 Å以下 高さ 500 Å以下	_____	8.2 %
1e	"	"	ZnO (4000 Å) ピッチ 4000~8000 Å 高さ 2000~4000 Å	_____	9.7 %
1f	Al板	_____	ZnO (1000 Å) 凹凸ピッチ1000 Å	ZnO (3000 Å) ピッチ 4000~8000 Å 高さ 2000~3000 Å	9.7 %

【0094】

【表2】

表 2

試料	基板	金属層	透明層	変換効率
2a	ステンレス板 (SUS430)	銀 平滑面	2層構成第2層目 ZnO テクスチャー構造	10.3 %
2b	ステンレス板	銀 テクスチャー構造	2層構成 ZnO テクスチャー構造	2.9 %

【0095】

* * 【表3】

表 3

試料	基板	金属層	透明層		変換効率
			第1透明層	第2透明層	
3a	ステンレス板 (SUS430)	Al (1500 Å) 凹凸ピッチ1000 Å	SnO _x (1000 Å) 凹凸ピッチ1000 Å	ZnO (10000 Å) ピッチ 6000~9000 Å 高さ 4000~7000 Å	9.5 %
3b	"	"	"	ZnO (10000 Å) ピッチ 8000~15000 Å 高さ 8000~10000 Å	9.2 %
3c	"	"	"	ZnO (25000 Å) ピッチ 6000~9000 Å 高さ 4000~7000 Å	9.3 %
3d	"	"	"	ZnO (25000 Å) ピッチ 8000~15000 Å 高さ 8000~13000 Å	9.1 %
3e	"	"	"	ZnO (25000 Å) ピッチ 17000~26000 Å 高さ 10000~16000 Å	8.5 %

【0096】

* * 【表4】

表 4

試料	基板温度	外観	SEM観察
4a	室温	光沢面	ピッチ 1000 Å 程度の凹凸
4b	100度	曇りがある	ピッチ 2000 Å 程度の凹凸
4c	200度	白濁	ピッチ 4000~7000 Å 程度の凹凸
4d	300度	白濁	ピッチ 4000~10000 Å 程度の凹凸

【0097】

【発明の効果】本発明の裏面反射層を用いる事により、光の反射率が高くなり、光が半導体中に有効に閉じこめ

られるため、半導体への光の吸収が増加し、変換効率が

高い光起電力素子が得られる。また金属原子が半導体膜

中に拡散しにくくなり、さらに半導体中に部分的な短絡

箇所があっても適度な電気抵抗によってリーク電流が抑えられ、また耐薬品性が高まるため後工程で新たに欠陥を生じる恐れも少なく、信頼性の高い光起電力素子が得られる。更にこの様な裏面反射層はロール・ツー・ロール法等の量産性に富む方法の一環として製造できる。このように本発明は光起電力素子の普及に大いに寄与するものである。

【0098】本願発明の方法によれば、平滑金属表面の高反射効率を全く損なうことなく、増大させた光拡散効率をもつ第1透明導電層を形成することができ、この結果太陽光の電気変換率を実用レベルまで増大させることができ、同時に第1透明導電層と第2透明導電層との間でのショート及びシャントバス（周囲と比べて高電流の経路）が原因となる太陽電池のシャント抵抗を増大させることがなくなり、この結果、本願発明の方法によって製造した太陽電池は、長期間（通常、20年以上）にわたる使用中での安定電源としての使用を実現させることができ、更に、同時に太陽電池製造における歩留まりを大幅に向上させることができるのである。

【0099】また、本願発明によれば、反射面として、薄膜金属層による反射面を用いることにより、金属基板の表面を研磨加工することによって形成させた表面を反射面として用いる場合と比べて、簡単で、且つ低価格で、高反射面を得ることができるるのである。

【0100】上記効果に基づいて、本願発明の方法は、太陽電池を屋根材と一緒に構成させた太陽電池付き屋根による発電の実用化に大きく貢献するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光起電力素子の実施例の断面構造を示す図で透明層が一層の場合。

【図2】本発明の光起電力素子の実施例の断面構造を示す図で第一層領域が凹凸構造の場合。

【図3】本発明の光起電力素子の実施例の断面構造を示す図で第二層領域が凹凸構造の場合。

【図4】シリコンと金属の界面での反射率に対するZnOの効果を示す図。（a）ZnOが無い場合、（b）ZnOがある場合。

【図5】凹凸構造による光起電力素子の分光感度の改善を示す図。

【図6】本発明の裏面反射層を製造するに好適なスパッタリング装置の構造を示す図。

【図7】本発明の第二層領域が凹凸の構造の場合の裏面反射層を製造するに好適なスパッタリング装置の構造を示す図。

【図8】本発明の太陽電池の別の実施例で第二層領域が凹凸構造の場合の断面構造を示す図。

【図9】本発明の光起電力素子を蓄電池に用いた図及び断面図。

【図10】本発明の光起電力素子を用いた蓄電池使用例の等価回路。

【図11】本発明の光起電力素子を用いた衛星用電池の接続部。

【図12】本発明の光起電力素子を用いた衛星の図。

【図13】本発明の光起電力素子を用いた波型屋根材の拡大図。

【図14】本発明の光起電力素子を用いた波型屋根材。

【図15】本発明の光起電力素子を用いた面積を変ることにより集電電極密度が異なるモジュールの実施例の図。

【図16】本発明の光起電力素子を用いた自動車の図。

【図17】本発明の光起電力素子を用いた自動車使用例の等価回路を示す図。

【符号の説明】

101. 701 基板

102. 702 金属層

103 透明層

103a, 103c, 703a, 703c 第1層領域

103b, 103d, 703b, 703d 第2層領域

105, 705, 709 n型a-Si

20 106, 710 i型a-Si

706 i型a-SiGe

107, 707, 711 p型μc-Si

108, 712 透明電極

109, 713 集電電極

604 金属層堆積室

605 透明層堆積室

605a, 605c 第1層領域堆積室

605b, 605d 第2層領域堆積室

404, 602 基板

30 601 基板のロール

407, 609, 610, 610a, 610b, 610c, 610d ターゲット

405, 607, 608, 608a, 608b, 608c, 608d 基板加熱ヒーター

409 電源

410 プラズマ

1501 電槽

1502 正極端子

1503 逆流防止ダイオード

40 1504 負極板

1505 正極板

1506 セバレーター

1507 封口ぶた

1508 パッキング

1509 安全弁

1510 蓄電池

1511 光起電力素子

1512 透明電極

1513 集電電極

50 1701 光起電力素子

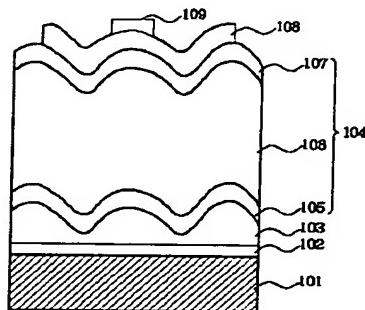
25

- 1702 光起電力素子
 1703 ポリイミド樹脂
 1704 基板露出面
 1705 銅シート
 1706 ポリイミド樹脂
 1707 マイラーフィルム
 1901 衛星本体
 1902 シャフト
 1903 展開した状態の光起電力素子
 1904 卷きとられている状態の光起電力素子
 2001 光起電力素子
 2002 光起電力素子
 2003 波型板
 2004 露出部
 2005 銅シート
 2006 ポリイミド樹脂
 2007 固定用ステンレスの穴
 2008 銅シートの穴
 2009 PVA樹脂
 2010 フッ素樹脂
 2101 光起電力素子単体

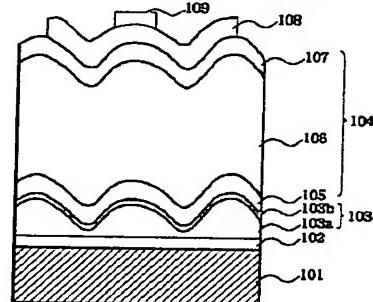
26

- * 2102 波型屋根材
 2103 釘穴あり直接接続部
 2104 釘穴なし直接接続部
 2105 光起電力素子
 2106 波型屋根材の左端
 2107 釘穴
 2108 波形下部部分
 2201 光起電力素子片
 2202 光起電力素子片
 10 2203, 2204 集電電極
 2301 車の車体
 2302 光起電力素子
 2401 左側光起電力素子
 2402 右側光起電力素子
 2403, 2404 逆流防止ダイオード
 2405 蓄電池
 2406 換気ファン
 2407 換気ファンのスイッチ
 2408 感温センサー
 20 2409, 2410 光起電力素子の出力電流を検知するセンサー

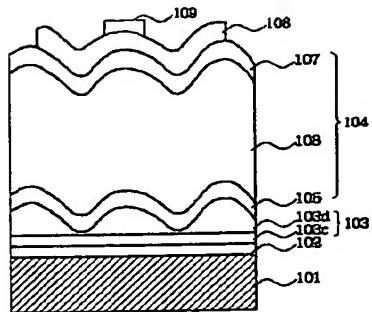
【図1】



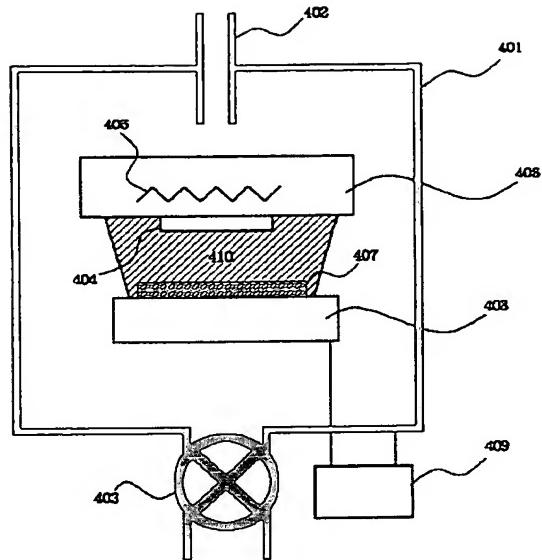
【図2】



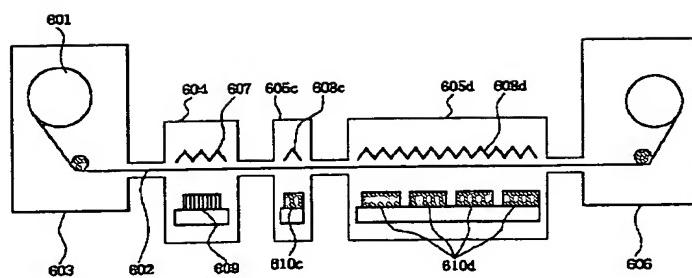
【図3】



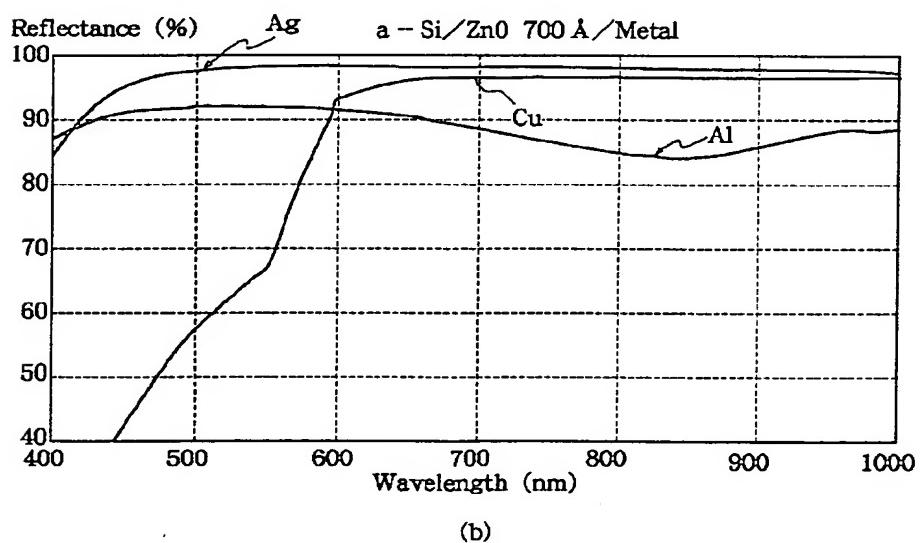
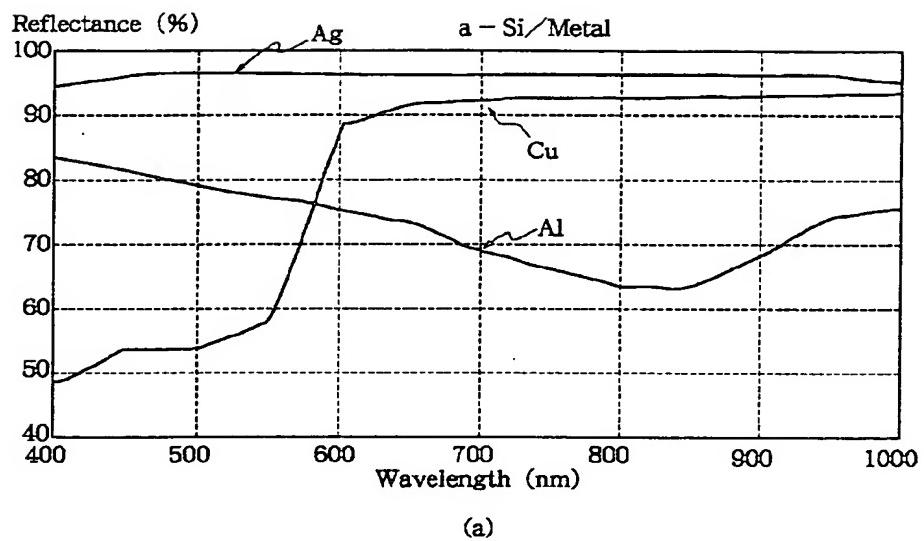
【図6】



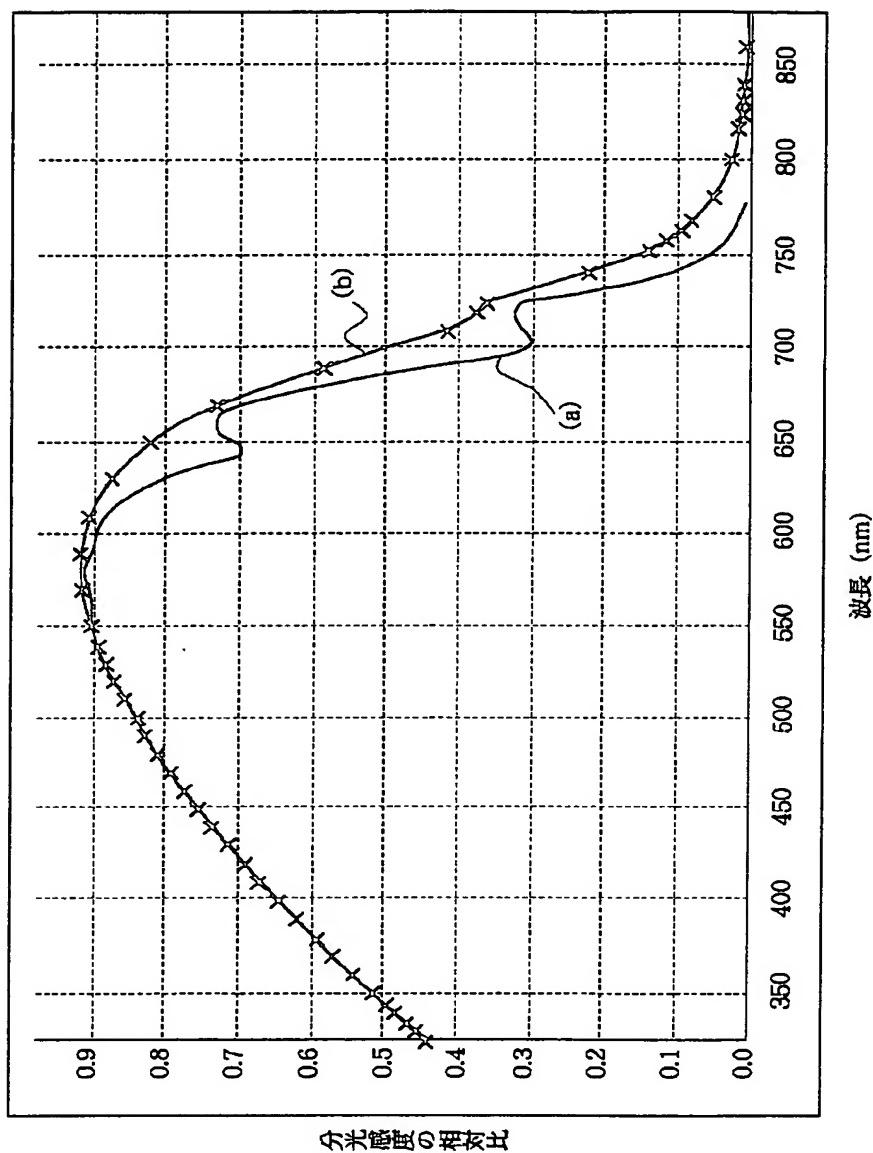
【図7】



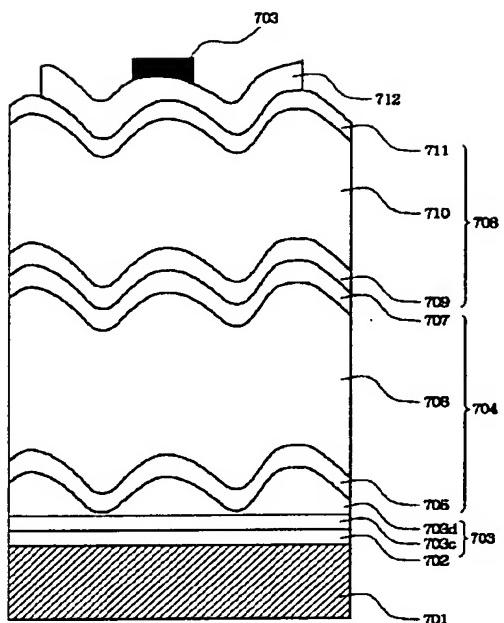
【図4】



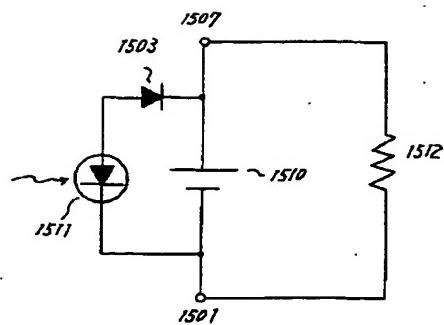
【図5】



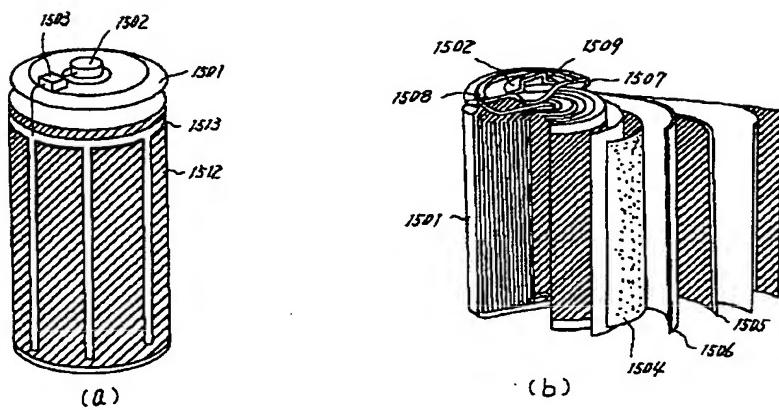
【図8】



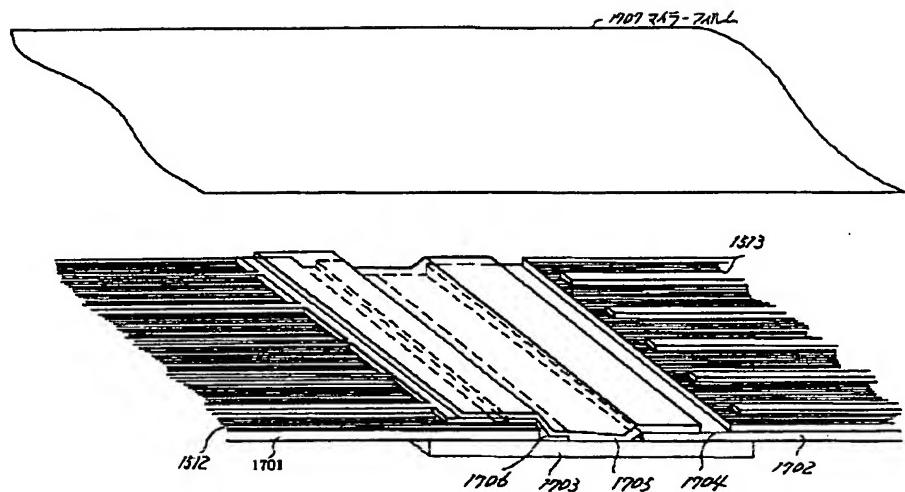
【図10】



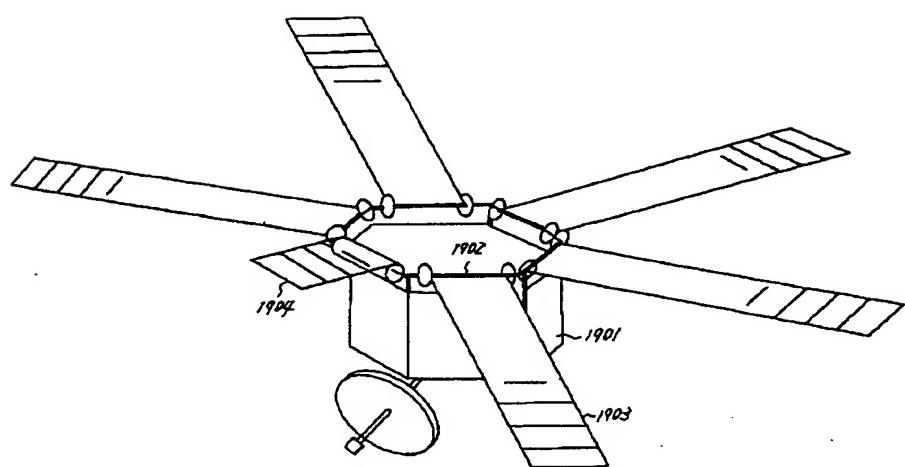
【図9】



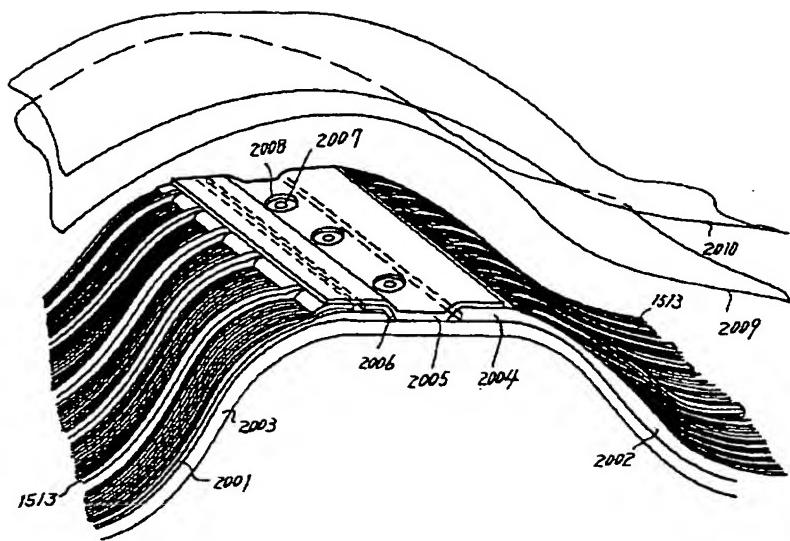
【図11】



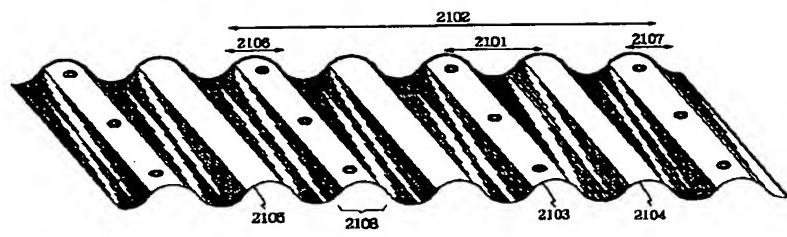
【図12】



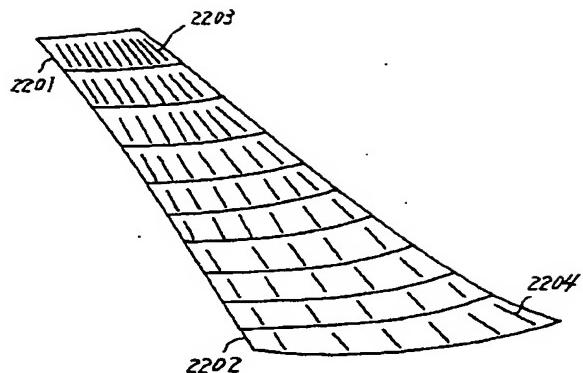
【図13】



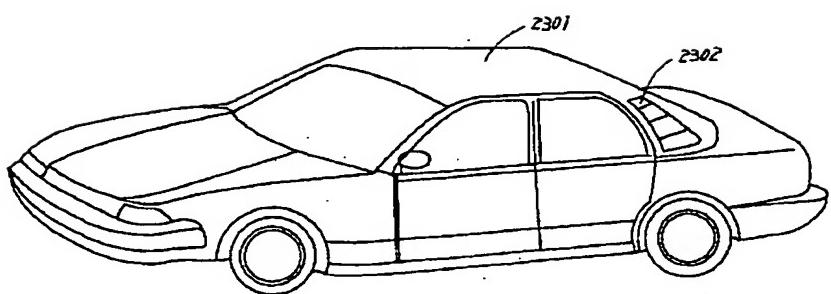
【図14】



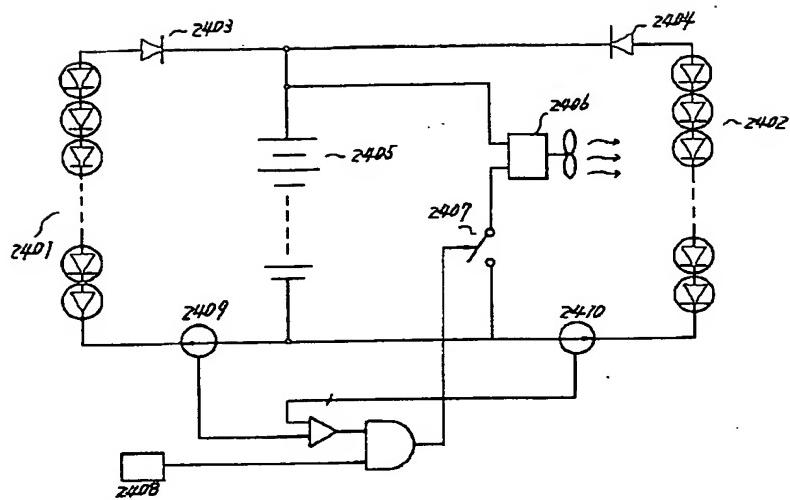
【図15】



【図16】



【図17】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭62-123781 (J P, A)
 特開 昭63-199863 (J P, A)
 特開 平2-90574 (J P, A)
 特開 平1-311511 (J P, A)
 特開 昭61-23423 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.®, DB名)
 H01L 31/04